

COAL ASH HARDENED BODY COMPOSITION

Patent number: JP11011993

Publication date: 1999-01-19

Inventor: SHINTANI NOBORU; SAITO SUNAO; FUKUTOME KAZUTO; KITA TATSUO

Applicant: CHUGOKU ELECTRIC POWER CO INC:THE;; HAZAMA GUMI LTD

Classification:

- **international:** C04B7/26

- **european:**

Application number: JP19970162817 19970619

Priority number(s):

Abstract of JP11011993

PROBLEM TO BE SOLVED: To inexpensively obtain a coal ash hardened body having high strength by incorporating a hardening material, which is composed of a coal ash having a chemical composition containing SiO₂ , Al₂O₃ , Fe₂O₃ , CaO and SO₃ and specified in the contents of respective SiO₂ , CaO and SO₃ , water and a hardening accelerator and specifying the content of water.

SOLUTION: The content of SiO₂ in the hardening material is 30-40 wt.%, the content of CaO is 10-30 wt.% and the content of SO₃ is 3.0-10 wt.%. The content of water is controlled to the optimum water ratio plus 0-5%. In the hardening material, <=30 wt.% of the coal ash can be substituted with cement. As the coal ash, a coal ash collected from a dust collecting equipment after the combustion reaction of coal with a lime stone powder to desulfurize in a pressure fluidized bed and having 2000-4000 cm² /g or >=1,0000 cm³ /g specific surface area can be used. In the case that the specific surface area is >=10000 cm² /g, the particle diameter all passing through 45 &mu m sieve is preferable.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Patent Abstracts of Japan

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-11993

(43)公開日 平成11年(1999)1月19日

(51)Int.Cl.⁶
C 0 4 B 7/26

識別記号

F I
C 0 4 B 7/26

審査請求 未請求 請求項の数4 OL (全4頁)

(21)出願番号 特願平9-162817

(22)出願日 平成9年(1997)6月19日

(71)出願人 000211307
中国電力株式会社
広島県広島市中区小町4番33号
(71)出願人 000140982
株式会社間組
東京都港区北青山2丁目5番8号
(72)発明者 新谷 登
広島県広島市中区小町4-33 中国電力株
式会社内
(72)発明者 齊藤 直
広島県広島市中区小町4-33 中国電力株
式会社内
(74)代理人 弁理士 酒井 一

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 石炭灰硬化体組成物

(57)【要約】

【課題】火力発電所等における加圧流動床からの副産物においてフライアッシュとして使用できなかった石炭灰を用いて、セメントを全く配合させず、また少量のセメント配合で強度的に十分な石炭灰硬化体が安価に得られる石炭灰硬化体組成物を提供すること。

【解決手段】 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 CaO 及び SO_3 を含み、 SiO_2 含有割合が30～40重量%、 CaO 含有割合が10～30重量%、 SO_3 含有割合が3.0～10重量%である化学組成を有する石炭灰から実質的になる硬化材料と、水と、硬化促進剤とを含み、前記水の含有割合が最適含水比+0～5%である石炭灰硬化体組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 CaO 及び SO_3 を含み、 SiO_2 含有割合が30～40重量%、 CaO 含有割合が10～30重量%、 SO_3 含有割合が3.0～10重量%である化学組成を有する石炭灰から実質的になる硬化材料と、水と、硬化促進剤とを含み、前記水の含有割合が最適含水比+0～5%である石炭灰硬化体組成物。

【請求項2】 前記硬化材料の石炭灰の30重量%以下をセメントで置換した請求項1に記載の石炭灰硬化体組成物。

【請求項3】 前記石炭灰が、石炭を脱硫のための石灰石粉と共に加圧流動床において燃焼反応させた後に集塵設備から採取した石炭灰であり、比表面積が2000～4000 cm^2/g であることを特徴とする請求項1又は2に記載の石炭灰硬化体組成物。

【請求項4】 前記石炭灰が、石炭を脱硫のための石灰石粉と共に加圧流動床において燃焼反応させた後に集塵設備から採取した石炭灰であり、比表面積が10000 cm^2/g 以上であることを特徴とする請求項2に記載の石炭灰硬化体組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、実質的に硬化材料が石炭灰であり、セメントを含有しないか若しくは少量の含有で硬化させることができ、各種建築物、特に人工魚礁、人工海底山脈のブロック等に利用可能な石炭灰硬化体組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、フライアッシュを硬化材料の主成分とする石炭灰硬化体が知られ、特に海水と接する港湾工事等に使用されている。この石炭灰硬化体は、硬化材料としてフライアッシュを含む他、少なくともセメントを10～20%程度含有させる必要がある。このようなフライアッシュを大量に含む場合、その硬化体を得る方法としては、最適含水比に近い少い水で練り混ぜ、振動させて締固める方法が採用されている。このフライアッシュは、石炭を燃料として使用する火力発電所等の副産物として主に得られており、その規格はJIS規格において、比重1.95以上、比表面積2500 cm^2/g 以上、45 μm ふるい残分40%以下、 SiO_2 45%以上であることが規定されている。

【0003】 ところで、石炭を燃料として使用する火力発電所等の副産物が全てフライアッシュとして使用できるものではなく、加圧流動床発電所からの副産物は、フライアッシュに比べて SiO_2 の含有割合が低く、 CaO 及び SO_3 の含有割合が高いために、前記フライアッシュの規格をほとんど充足しない。これは、ボイラーカーの燃焼温度が従来より低く、しかも脱硫のために石灰石粉を用いているためと考えられる。このようなフライア

ッシュの規格を充足しない副産物は、当然、従来のフライアッシュとしての使用ができるとは考えられておらず、その有効利用方法が確立されていないのが実状である。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、特定の石炭灰を配合することにより、セメントを全く配合させなくても、また少量のセメント配合で従来のフライアッシュを主成分とする石炭灰硬化体と同程度の強度を有する石炭灰硬化体を安価に得ることができる石炭灰硬化体組成物を提供することにある。本発明の別の目的は、従来火力発電所等における加圧流動床からの副産物においてフライアッシュとして使用できなかった石炭灰を利用した石炭灰硬化体組成物を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明によれば、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 CaO 及び SO_3 を含み、 SiO_2 含有割合が30～40重量%、 CaO 含有割合が10～30重量%、 SO_3 含有割合が3.0～10重量%である化学組成を有する石炭灰から実質的になる硬化材料と、水と、硬化促進剤とを含み、前記水の含有割合が最適含水比+0～5%である石炭灰硬化体組成物が提供される。前記硬化材料の石炭灰の30重量%以下はセメントで置換されても良い。また前記石炭灰としては、石炭を脱硫のための石灰石粉と共に加圧流動床において燃焼反応させた後に集塵設備から採取した石炭灰であり、比表面積が2000～4000 cm^2/g 或いは比表面積が10000 cm^2/g 以上であるものを使用できる。

【0006】

【発明の実施の形態】 本発明の石炭灰硬化体組成物は、特定の石炭灰から実質的になる硬化材料を含む。特定の石炭灰は、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 CaO 及び SO_3 を含み、 SiO_2 含有割合が30～40重量%、 CaO 含有割合が10～30重量%、 SO_3 含有割合が3.0～10重量%である化学組成を有する（以下石炭灰Aと称す）。 SiO_2 、 CaO 及び SO_3 以外に含有される成分の含有割合は特に限定されるものではなく、通常のフライアッシュの組成と同程度の含有割合で十分である。例えば Al_2O_3 含有割合は15～35重量%、 Fe_2O_3 含有割合は1～10重量%が好ましい。石炭灰Aにおいて、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 CaO 及び SO_3 の合計の含有割合は、通常90～98重量%程度であり、残部は特に限定されない。石炭灰Aの比表面積は、好ましくは2000～4000 cm^2/g 、若しくは10000 cm^2/g 以上のものの使用が好ましい。特に、比表面積2000～4000 cm^2/g の石炭灰Aを用いることにより、硬化材料を石炭灰Aのみとし、セメントを含有させなくても所望の硬化体を得ることができる。石炭灰Aの粒径は特に限定されないが、例えば

比表面積10000cm²/g以上の場合には45μmふるいを全て通過する粒径が好ましい。

【0007】前記石炭灰Aは、石炭を加圧流動床で燃焼反応させた後に集塵設備から採取することにより得ることができる。好ましくは、石炭を脱硫のための石灰石粉と共に加圧流動床において燃焼反応させた後に集塵設備から採取することに得られるものが望ましく、特に加圧流動床複合発電所において、石炭を加圧流動床で燃焼反応させた後に集塵設備から採取することにより得られるものが好ましい。例えば、前記加圧流動床複合発電所の集塵設備から採取する場合、比表面積2000~4000cm²/gの石炭灰Aは第1の集塵設備（1次サイクロン）から採取することができ、比表面積10000cm²/g以上の石炭灰Aは第2の集塵設備（2次サイクロン）から採取することができる。このように加圧流動床からの副産物を再利用することにより、本発明の石炭灰硬化体組成物のコストを下げることができると共に、環境的にも好ましい。

【0008】硬化材料として、前記石炭灰Aの一部をセメントで置換することもできる。セメントとしては、普通ポルトランドセメント、早強ポルトランドセメント、中庸熱ポルトランドセメント等の各種ポルトランドセメントや特殊セメントを用いることができる。セメントの配合割合は、石炭灰Aの30重量%以下を置換する量が好ましく、通常セメントを含有させる場合には、比表面積2000~4000cm²/gの石炭灰Aでは0~15重量%を置換する割合、比表面積10000cm²/g以上の石炭灰Aでは10~30重量%を置換する割合で含有させることができる。

【0009】本発明の石炭灰硬化体組成物は、前記硬化材料を硬化させるために水及び硬化促進剤を含有する。水は、硬化材料の反応に悪影響を与える物質が含有されていなければ良く、水道水、地下水、河川水、回収水、海水等の何れであっても良い。特に各種アルカリ、アルカリ土類金属ハロゲン化物等の無機塩類、具体的には塩化ナトリウム、塩化カルシウム等を含有する場合には、これらが後述する硬化促進剤に相当するので、別に硬化促進剤を配合する必要がない。この点を考慮すると海水（塩化物濃度3.3%程度）の使用が好ましい。水の含有割合は、最適含水比+0~5%とする必要がある。好ましくは最適含水比+0~3%である。5%を超えるとセメントの割合を多くする必要があり、所望の効果が得られない。最適含水比とは、JIS A 1201（突き固めによる土の締固め試験方法）に準じて硬化材料における石炭灰Aの水結合比と乾燥密度との関係から測定して決定できる。例えば、比表面積2000~4000cm²/gの石炭灰Aの最適含水比は18~32%程度であり、比表面積10000cm²/g以上の石炭灰Aの場合最適含水比はやや大きくなる。

【0010】硬化促進剤は、前記硬化材料と水との硬化

反応を促進させるものであって、各種アルカリ、アルカリ土類金属ハロゲン化物等の無機塩類が挙げられ、具体的には塩化ナトリウム、塩化カルシウム等が好ましい。硬化促進剤の水に対する含有割合は、所望効果を發揮し得る範囲であれば特に限定されず、例えば2~5重量%が望ましい。前述のとおり、硬化促進剤含有の水として海水を使用するのが好ましい。

【0011】本発明の石炭灰硬化体組成物には、前記必須成分以外に本発明の所望の効果を損ねない範囲で、通常フライアッシュセメントの硬化体等に配合する添加剤等を添加しても良い。

【0012】本発明の石炭灰硬化体組成物を硬化させるには、通常の振動締固め方法等に準じて行うことができ、条件等は適宜選択することができる。得られる硬化体は、種々の建築物に利用することができるが、特に人工魚礁、人工海底山脈のブロック材等に有用である。

【0013】

【発明の効果】本発明の石炭灰硬化体組成物は、従来のフライアッシュとは異なる化学組成を有する石炭灰を用いるので、セメントを全く配合しないか、若しくは少量の配合で所定強度を有する硬化体を得ることができる。使用する石炭灰は、特定の加圧流動床の副生物を利用できるので、コスト的にも安価にでき、しかも硬化剤として海水を使用する場合には更に有利である。

【0014】

【実施例】以下、実施例により更に詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

実施例1

石炭を石灰石粉と共に燃焼反応させる加圧流動床発電所の1次サイクロン及び2次サイクロンから産出される石炭灰を回収した。回収した各石炭灰を蛍光X線分析装置により化学成分を酸化物量に換算して分析した結果、1次サイクロンからの石炭灰（1次石炭灰）は、SiO₂ 32.7重量%、Al₂O₃ 25.5重量%、Fe₂O₃ 7.6重量%、CaO 22.0重量%、MgO 0.4重量%、SO₃ 8.6重量%及びK₂O 0.2重量%であり、2次サイクロンからの石炭灰（2次石炭灰）は、SiO₂ 37.0重量%、Al₂O₃ 31.1重量%、Fe₂O₃ 6.6重量%、CaO 13.8重量%、MgO 0.4重量%、SO₃ 6.9重量%及びK₂O 0.2重量%であった。また、1次石炭灰の比重は2.67、比表面積は2550cm²/gであり、45μmのふるいを通過させた際の残分は52.8%であった。一方、2次石炭灰の比重は2.72、比表面積は15780cm²/gであり、45μmのふるいを全て通過する粒径であった。得られた各石炭灰の最適含水比を、JIS A 1201（突き固めによる土の締固め試験方法）に準じて石炭灰の水結合比と乾燥密度との関係から測定した結果、1次石炭灰は25%、2次石炭灰は47%であった。

【0015】回収した各石炭灰を含む表1に示す組成の

硬化体組成物を調製し、 $\phi 50 \times 100\text{ mm}$ に硬化させた。組成物の練り混ぜは、硬化材料を30秒間空練りした後、硬化促進剤としての塩化ナトリウムを溶解した水を添加し、120秒間本練りして行った。混合物の硬化は、大型VC試験機を用いて締固め硬化させた。締固め時の振動数は4000rpm、振幅は1.0mm、締固め時間は、試料が液状化したことを確認後5分程度とし、振動を付与した全時間は8~10分程度とした。得られた各硬化体を、JIS A 1108に準拠して材齢

7、28及び91日の圧縮強度を測定した。結果を表1に示す。表1の結果より、従来のフライアッシュとは異なる組成の石炭灰を配合した場合、1次石炭灰ではセメントを配合せずに硬化体を得ることができ、また少ないセメントの含有割合においても十分な強度を有する硬化体が得られることが判った。

【0016】

【表1】

No.	石炭灰 種類	セメント 置換率 (%)	NaCl の対水添 加率(%)	単位量(kg/パッチ)				圧縮強度(N/mm ²)			
				水	セメント	石炭灰	NaCl	材齢 7日	材齢 28日	材齢 91日	
1	1次 石炭灰	0	0	750	—	3000	0	—	16.1	21.8	
2			1.6				12.0	—	18.0	27.2	
3			3.3				24.8	—	21.3	28.2	
4			5.0				37.5	—	22.6	31.1	
5			10		3.3	300	2700	10.4	25.0	48.5	
6			15	750		450	2550	13.4	28.0	55.1	
7			20			600	2400	15.8	32.1	55.2	
8	2次 石炭灰	10	3.3	1410	300	2700	12.7	15.9	19.1		
9		20			600	2400	46.5	26.1	22.0	30.6	
10		30			900	2100	33.4	39.0	49.2		

フロントページの続き

(72)発明者 福留 和人

東京都港区北青山2-5-8 株式会社間
組内

(72)発明者 喜多 達夫

東京都港区北青山2-5-8 株式会社間
組内